

51

Int. Cl.:

C 10 g

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 23 b, 1/04

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1816 828

Aktenzeichen: P 18 16 828.0

Anmeldetag: 24. Dezember 1968

Offenlegungstag: 31. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum: 27. Dezember 1967

33

Land: Niederlande

31

Aktenzeichen: 6717666

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag

Vertreter: Jung, Dipl.-Chem. Dr. phil. Elisabeth;  
Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Volker;  
Coldewey, Dipl.-Ing. Gerhard W.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: van den Berg, Godfried Johan; Mooney, Douglas Grant; Den Haag

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1816828

ORIGINAL INSPECTED

7.69 909 831/1197

11/90

P 6372

24. Dezember 1968

J/k

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

Den Haag, Niederlande

---

" Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen "

---

Priorität : 27. Dezember 1967, Niederlande  
Anmelde-Nr. : 67 17 666

---

Es ist an sich bekannt, niedriger siedende Substanzen, beispielsweise für die Herstellung von Flüssiggas geeignete, unter Normalbedingungen gasförmige Kohlenwasserstoffe, sowie Benzin oder Gasöl aus Rückstandsölen herzustellen, indem man diese Öle entasphaltiert und das entasphaltierte Öl als Ganzes oder zum Teil einer hydrierenden Spaltung unterwirft.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens wesentlich verbessern lässt, wenn man die abgetrennten asphaltischen Verbindungen in spezieller Weise ausnutzt, indem man nämlich diese Verbindungen mindestens zum Teil als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoff durch Teilverbrennung einsetzt.

909831/1197

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen ist dadurch gekennzeichnet, dass das Rückstandsöl in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit einem Lösungsmittel in asphaltische Verbindungen und ein entasphaltiertes Öl aufgetrennt wird, dass das entasphaltierte Öl hydrierend gespalten und die asphaltischen Verbindungen mit einem sauerstoffhaltigen Gas einer Teilverbrennung unterworfen werden.

Bei den erfindungsgemäss als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsölen kann es sich um durch direkte Destillation erhaltene Rückstände oder um Rückstände aus Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren handeln. Im ersteren Fall können die Rückstandsöle durch ein- oder mehrstufige Destillation aus einem Rohöl als Rückstand erhalten worden sein, wobei auch Vakuumdestillation in Betracht kommt (sogenannte lange oder kurze Rückstände). Wenn es sich um Rückstände aus Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren handelt, so kommen dafür Rückstände der verschiedensten Verfahren in Betracht, beispielsweise aus Verfahren zum sogenannten Viskositätsbrechen, aus Spaltverfahren oder thermischen Reformierungsverfahren. Das erfindungsgemäss als Ausgangsmaterial eingesetzte Rückstandsöl kann sogar selbst durch Entasphaltieren (ein- oder mehrstufig) eines durch direkte Destillation oder durch Umwandlungsverfahren erhaltenen Rückstandes erhalten worden sein, wobei sich für die Entasphaltierung beispielsweise Propan eignet.

Der für die hydrierende Spaltung eingesetzte Wasserstoff kann in beliebiger Weise erhalten worden sein, beispielsweise aus

909831/1197

einem katalytischen Reformierungsverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auf besonders wirtschaftliche Weise durchführen, wenn man für die hydrierende Spaltung den Wasserstoff verwendet, welcher bei der Teilverbrennung der abgeschiedenen asphaltischen Verbindungen erhalten wird, und der gewünschtenfalls durch Wasserstoff aus einer anderen Quelle ergänzt werden kann, wobei es sich im letzteren Fall wiederum um Wasserstoff handeln kann, der durch katalytische Reformierung und/oder beispielsweise Teilverbrennung anderer Substanzen als asphaltische Verbindungen entstanden sein kann.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch noch andere Substanzen anfallen, welche sich mindestens teilweise sehr gut als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoff eignen. Es handelt sich dabei um Kohlenwasserstofföle mit höherem Siedepunkt als Benzin, welche bei der hydrierenden Spaltung erhalten werden. Derartige Öle, insbesondere Öle mit einem höheren Siedepunkt als Gasöl, lassen sich öfters nur schwierig weiterverwenden, beispielsweise als Mischkomponente für Heizöle oder als Rücklaufstrom für eine hydrierende Spaltung, weil sich derartige Substanzen infolge ihrer hohen Feuerfestigkeit insbesondere für den zuletzt genannten Zweck nur schlecht eignen. Ein derartiges Öl ist jedoch ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoff durch Teilverbrennung, welche entweder gesondert oder zusammen mit den abgetrennten asphaltischen Verbindungen durchgeführt werden kann. Der aus einem solchen Öl erhaltene Wasserstoff kann gewünschtenfalls für die hydrierende Spaltung eingesetzt werden, wobei - falls es erfor-

909831/1197

derlich ist - auch noch auf andere Weise erhaltener Wasserstoff zugesetzt werden kann.

Es ist selbstverständlich möglich, nicht die gesamte Menge des entasphaltierten Öls für die hydrierende Spaltung einzusetzen, sondern eine Teilmenge desselben kann auch auf andere Weise verwertet werden. Ausserdem kann auch eine Teilmenge oder die Gesamtmenge des bei der Teilverbrennung erhaltenen Wasserstoffes, sei es durch Teilverbrennung der asphaltischen Verbindungen und/oder des bei der hydrierenden Spaltung erhaltenen höher siedenden Öles, für irgend einen beliebigen Zweck weiterverwendet werden, beispielsweise für die Herstellung von Stadtgas und/oder Synthesegas. Es wurde bereits vorstehend darauf hingewiesen, dass der durch Teilverbrennung erhaltene Wasserstoff mit Vorteil für die hydrierende Spaltung des entasphaltierten Öls oder einer Teilmenge desselben und ebenfalls für die hydrierende Behandlung, beispielsweise eine hydrierende Raffinierung und/oder Spaltung irgendwelcher anderer Substanzen, Verwendung finden kann, insbesondere für die Behandlung beliebiger Destillate und/oder entasphaltierter Substanzen, die zusätzlich bei der Herstellung des als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsöles anfallen. Der durch Teilverbrennung erhaltene Wasserstoff kann auch sehr zweckmässig für die hydrierende Raffinierung des entasphaltierten Öls oder einer Teilmenge desselben verwendet werden, wobei dieses Öl entweder anschliessend hydrierend gespalten oder auf andere Weise weiterverwendet wird.

Da der bei der Teilverbrennung entstehende Gasstrom neben Wasser-

909831/1197

BAD ORIGINAL

stoff auch andere Verbindungen enthält, wie Russ, Kohlenmonoxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid und Sauerstoff, welche mindestens zum Teil nicht in die Anlage für die hydrierende Spaltung oder für die hydrierende Raffinierung gelangen sollen, da sie die dort verwendeten Katalysatoren beeinträchtigen, müssen derartige schädliche Verbindungen mindestens zum grösseren Teil von demjenigen Anteil des Wasserstoffes entfernt werden, welcher anschliessend in einer entsprechenden Verfahrensstufe eingesetzt werden soll. Die Entfernung der störenden Substanzen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, indem man beispielsweise den Produktstrom mit Wasser und/oder Öl zwecks Entfernung des Russes wäscht, wobei der Russ anschliessend gewünschtenfalls aus dem Waschmedium wiedergewonnen werden kann, beispielsweise durch Pelletbildung mit einem Kohlenwasserstofföl, und dann als Heizstoff verbrannt und/oder in die Anlage für die Teiloxydation zurückgeführt wird. Nach der Waschbehandlung kann das in Gas enthaltene Kohlenmonoxyd mindestens teilweise katalytisch in Kohlendioxyd und/oder Methan umgewandelt werden, während Kohlenoxysulfid in Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff überführt wird und sich aus Sauerstoff Wasser bildet. Diese Verbindungen lassen sich dann mindestens teilweise leicht aus dem Gasstrom entfernen, beispielsweise durch Behandlung mit einer Flüssigkeit, welche eine oder mehrere Alkanolamine enthält, worauf man gewünschtenfalls anschliessend eine Trocknung durchführt. Auf diese Weise lässt sich als Endprodukt ein Gas erhalten, welches praktisch aus reinem Wasserstoff besteht. Ein durch eine solche Reinigungsbehandlung abgetrennter Schwefelwasserstoff kann ge-

909831/1197

wünschtenfalls in an sich bekannter Weise zu Schwefel aufgearbeitet werden.

Für die Entasphaltierungsbehandlung kann ein beliebiges Lösungsmittel verwendet werden. Falls das betreffende Rückstandsöl selbst bereits durch eine Lösungsmittelentasphaltierung erhalten worden ist, wird im Rahmen des erfindungsgemässen Verfahrens zweckmässig ein davon unterschiedliches Lösungsmittel verwendet. Bevorzugt sind als Lösungsmittel niedriger siedende paraffinische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Paraffine mit 3 und mehr Kohlenstoffatomen sowie deren Gemische. Auch solche Paraffine enthaltende Kohlenwasserstoff-Fractionen können verwendet werden. Sie können ferner einen oder mehrere Alkohole enthalten (vgl. britische Patentschrift Nr. 1 026 376). Besonders geeignet sind im Rahmen der Erfindung niedrig siedende Paraffine mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen, wie Heptan, Hexan und insbesondere Pentan, weil es auf diese Weise möglich ist, das zu entasphaltierende Öl in Asphaltene aufzuspalten, welche praktisch ölfrei sind, während andererseits ein entasphaltiertes Öl in hoher Ausbeute anfällt, wodurch der Anlage für die hydrierende Spaltung eine grössere Menge an Beschickung zugeführt werden kann und sich daher auch die Ausbeute steigert. Insbesondere bei dieser Ausführungsform der Erfindung ist es von Vorteil, ein in dieser Verfahrensstufe erhaltenes höher siedendes Öl einer Teilverbrennung zu unterwerfen, wodurch die an sich beschränkte Menge an Wasserstoff, welche sich nur aus den Asphaltenen durch Teilverbrennung herstellen lässt, ergänzt werden kann. Eine solche Massnahme ist selbstverständlich von besonderem Vorteil, falls

909831/1197

in der hydrierenden Spaltung derjenige Wasserstoff verwendet werden soll, welcher bei der Teilverbrennung der abgetrennten asphaltischen Verbindungen entsteht. Obwohl es möglich ist, das höher siedende Kohlenwasserstofföl getrennt zu verbrennen, ist es im allgemeinen zweckmässig, seine Verbrennung zusammen mit derjenigen der asphaltischen Verbindungen durchzuführen. Ein weiterer Vorteil dieser Massnahme ist darin zu sehen, dass die asphaltischen Verbindungen bei der Entasphaltierungsbehandlung häufig in Form eines Materials anfallen, welches verdünnt werden muss, damit es sich besser transportieren lässt und geeigneter für die anschliessende Teilverbrennung ist. Falls es sich bei den asphaltischen Verbindungen um Asphaltene handelt, so fallen diese mehr oder weniger in Form eines trockenen Pulvers an. Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht daher darin, niedrig siedende Paraffine mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen, insbesondere Pentan, als Lösungsmittel für die Entasphaltierung zu verwenden und als dann erforderliches Verdünnungsmittel das bei der hydrierenden Spaltung anfallende höher siedende Öl einzusetzen. In diesem Fall werden praktisch alle nichtasphaltischen Verbindungen des als Ausgangsöl eingesetzten Rückstandsöls, die sich sehr gut als Beschickung für die hydrierende Spaltung eignen, aus dem Rückstandsöl entfernt und können daher auch tatsächlich der hydrierenden Spaltung unterworfen werden. Die Asphaltene, welche dagegen in einem zu trockenen Zustand anfallen, als dass sie direkt für eine Teilverbrennung geeignet wären, werden mit einem hydrierend gespaltenen Material verdünnt, welches selbst

909831/1197



ziemlich ungeeignet ist, um nochmals einer hydrierenden Spaltung unterworfen oder in anderer Weise aufgearbeitet zu werden. Mit anderen Worten werden alle Komponenten des Rückstandöls, welche im Prinzip für eine hydrierende Spaltung geeignet sind, auch tatsächlich gespalten, und sie werden in der Beschickung für die Teilverbrennung durch ein Verdünnungsmittel ersetzt, welches für eine solche hydrierende Spaltung weniger geeignet ist. Diese Massnahmen führen insgesamt zu einer erhöhten Wirksamkeit und Ausbeute des Verfahrens, insbesondere, wenn der bei der Teilverbrennung gebildete Wasserstoff zusätzlich für die hydrierende Spaltung eingesetzt wird.

Die Verfahrensstufen der Entasphaltierung der hydrierenden Spaltung, der Teilverbrennung und der wahlweise durchgeführten hydrierenden Raffinierung werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren in an sich bekannter Weise durchgeführt. Die Entasphaltierung kann gewünschtenfalls derart erfolgen, dass neben dem in die hydrierende Spaltanlage einspeisenden entasphaltierten Öl und neben den in die Teilverbrennungsanlage einspeisenden asphaltischen Verbindungen noch eine oder mehrere weitere Produktfraktionen erhalten werden, beispielsweise Harze - vergleiche britische Patentanmeldung Nr. 5 688/66 und niederländische Patentanmeldung Nr. 6 710 953.

Bei der Entasphaltierungsbehandlung können Hydrocyclone eingesetzt werden, insbesondere wenn diese mittels niedrig siedenden Paraffinen mit 4 und mehr Kohlenstoffatomen durchgeführt wird, weil auf diese Weise praktisch ülfreie Asphaltene erhalten wer-

909831/1197

den (vgl. britische Patentschriften Nr. 935 725 und 994 289). Für die hydrierende Spaltung kann zweckmässig ein Katalysator mitverwendet werden, wie er in den britischen Patentschriften Nr. 992 820 und 1 059 692 beschrieben ist, und gewünschtenfalls kann diese Spaltung ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Die Teilverbrennung wird vorteilhaft in der Weise durchgeführt, wie sie in den britischen Patentschriften 780 120 und 851 542 beschrieben ist. Die Teilverbrennung kann unter Zusatz von Luft oder mit Sauerstoff angereicherter Luft erfolgen, doch wird besonders vorteilhaft praktisch reiner Sauerstoff verwendet, da auf diese Weise die Anwesenheit von grösseren Stickstoffmengen in dem erhaltenen Produktstrom vermieden wird. Stickstoff ist nämlich als Komponente in einem Gas, welches für die hydrierende Spaltung oder für Raffinierungsbehandlungen weiterverwendet werden soll, weniger geeignet. Für die Teilverbrennung können auch Hilfsstoffe zugesetzt werden, wie Dampf und/oder Kohlendioxyd.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird anhand des in der Figur dargestellten Fliesschemas näher erläutert.

Das als Ausgangsmaterial eingesetzte Rückstandsöl gelangt über Leitung 1 in die Entasphaltierungsanlage 2, wo es in beliebiger Weise mit einem Entasphaltierungslösungsmittel in Berührung gebracht wird. Die gegebenenfalls in Mischung mit etwas Lösungsmittel anfallenden asphaltischen Verbindungen werden über Leitung 3 abgesogen, und das gegebenenfalls mit etwas Lösungsmittel vermischte entasphaltierte Öl wird über Leitung 4 abgesogen.

909831/1197

BAD ORIGINAL

Andere Fraktionen können gleichfalls gewonnen werden, sind aber nicht dargestellt. Ein Teil der asphaltischen Verbindungen kann über Leitung 5 aus dem Behandlungssystem abgezogen und in beliebiger Weise weiterverwendet werden, beispielsweise als Komponente für asphaltisches Bitumen. Der restliche Anteil der asphaltischen Verbindungen wird, gegebenenfalls nach Zusatz eines über Leitungen 6 und/oder 7 zugesetzten Verdünnungsmittels, über Leitung 8 zu der Anlage 9 für die Teilverbrennung geleitet. In dieser Anlage werden die asphaltischen Verbindungen vorzugsweise mittels Sauerstoff, aber wahlweise auch mittels eines sauerstoffhaltigen Gases, welche über Leitung 10 eingespeist werden, und wahlweise in Anwesenheit von Dampf und/oder Kohlendioxyd (nicht dargestellt) umgewandelt. Der Produktstrom aus der Anlage für die Teilverbrennung wird über Leitung 11 abgezogen und der darin enthaltene Russ wird in der Anlage 12, beispielsweise durch eine Wäsche mit Wasser und/oder Öl, daraus entfernt, worauf gewünschtenfalls eine Pelletisierung des Russes durchgeführt wird (nicht dargestellt). Mindestens ein Teil des über Leitung 13 abgezogenen Russes wird gewünschtenfalls über Leitung 14 wieder in die Anlage für die Teilverbrennung zurückgeführt, gegebenenfalls unter Beimischung einer anderen Substanz, beispielsweise einer Menge des Wasch- und/oder Pelletisierungsmediums. Ein Teil des Russes kann auch über Leitung 15 aus dem Behandlungssystem entfernt und in anderer Weise weiterverwendet werden, beispielsweise als Brennstoff oder für die Gewinnung wertvoller Metalle, wie Nickel und/oder Vanadium, welche in dem als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsöl enthalten sein.

909831/1197

BAD ORIGINAL

LAMBERTO GAS

können.

Der praktisch von Russ befreite gasförmige Produktstrom der Teilverbrennungsanlage gelangt über Leitung 16 in eine Reinigungsanlage 17. Ein Teil des Gasstromes kann auch über Leitung 18 für einen beliebigen anderen Verwendungszweck aus dem Behandlungssystem abgezogen werden, beispielsweise für die Verwendung als Brenngas oder für die Herstellung von Stadtgas, nachdem vorher durch eine nicht dargestellte Reinigungsbehandlung beispielsweise Schwefelwasserstoff daraus entfernt worden ist. In der Reinigungsanlage 17 werden praktisch alle anderen Komponenten ausser Wasserstoff aus dem Gasstrom entfernt. Für diesen Zweck können beliebige Verfahrensfolgen angewendet werden, beispielsweise eine katalytische Umwandlung von Kohlenmonoxyd in Kohlendioxyd, die Entfernung von Kohlenoxysulfid (katalytisch oder auf andere Weise), die Entfernung von Sauerstoff und/oder Stickstoff sowie die Entfernung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff durch Waschen mit beispielsweise einem Alkanolamin und/oder die Entfernung von Wasser. Der so gereinigte Wasserstoff wird über Leitung 19 abgezogen. Ein Teil des Wasserstoffes oder die Gesamtmenge kann auch für beliebige andere Anwendungszwecke über Leitungen 20 und 21 entnommen werden, beispielsweise für eine hydrierende Behandlung, wie eine hydrierende Spaltung und/oder eine hydrierende Raffinierung eines anderen Kohlenwasserstoffstromes, welcher ein Destillat oder ein entasphaltiertes Material sein kann, welches bei der Herstellung des als Ausgangsmaterial eingesetzten Rückstandsöles anfällt. Eine Teil- oder Gesamtmenge des gereinigten Wasserstoffes aus

909831/1197

Leitung 19 und/oder ein aus einer beliebigen anderen Quelle stammender, über Leitung 22 zugeführter Wasserstoff, beispielsweise ein bei der katalytischen Reformierung anfallender Wasserstoff, gelangt über Leitung 23 in die Anlage 24 für die hydrierende Spaltung. In dieser Anlage wird der Wasserstoff mindestens teilweise für die hydrierende Spaltung des entasphaltierten Öls verwendet, welches über Leitungen 4, 25 und 26 zugeleitet wird, wobei ein geeigneter Katalysator eingesetzt wird und die hydrierende Spaltung in ein oder mehreren Stufen erfolgt. Es kann zweckmässig sein, das über Leitung 25 zugeführte entasphaltierte Öl einer Vorbehandlung zu unterwerfen, bevor es über Leitung 26 in die Spaltanlage gelangt. Bei einer solchen Vorbehandlung kann es sich um eine hydrierende Raffinierung handeln, insbesondere zwecks Entfernung von Stickstoffverbindungen, welche auf viele Katalysatoren schädlich wirken. Für diesen Zweck kann das Öl über Leitung 27 in eine Anlage 28 für die hydrierende Raffinierung eingespeist werden, wo es mit einem Hydrierungskatalysator und vorzugsweise mindestens einem Teil desjenigen Wasserstoffes behandelt wird, der in der Teilverbrennungsanlage 9 erzeugt und über Leitungen 20 und 29 zugeführt wird. Das vorbehandelte Öl wird dann über Leitung 30 abgesogen. Ein Teil desselben kann über Leitung 31 aus dem Behandlungssystem entfernt werden. Die bei der Raffinierung erhaltenen gasförmigen Produkte und/oder überschüssiger Wasserstoff werden über Leitung 32 abgesogen und gelangen dann über eine nicht gezeigte geeignete Raffinierungs- und/oder Trennanlage gewünschtenfalls wieder in die Anlagen 28 und/oder 24

909831/1197

zurück.

Aus der Anlage 24 für die hydrierende Spaltung wird ein Produktstrom über Leitung 33 abgezogen, der zum Teil auch über Leitung 34 aus dem Behandlungssystem entnommen werden kann. Die Gesamtmenge oder eine Teilmenge dieses Produktstromes wird in eine Trennanlage 35 eingespeist, welche eine geeignete Anzahl von Trennvorrichtungen enthält, beispielsweise Türme für eine Flash-Destillation, Fraktionierkolonnen und dergleichen. Aus dieser Trennanlage wird über Leitung 36 ein wasserstoffhaltiges Gas entnommen, welches gereinigt und gewünschtenfalls in die Anlagen 24 und/oder 28 zurückgeführt werden kann (nicht dargestellt). Aus der Trennanlage 35 werden ausserdem ein oder mehrere weitere Produktfraktionen abgezogen, beispielsweise niedere Kohlenwasserstoffe, welche sich zur Herstellung von Flüssiggas eignen und welche in nicht dargestellter Weise auch in die Entasphaltierungsanlage 2 als Lösungsmittel zurückgeführt werden können. Ferner können als weitere Produkte beispielsweise Benzin, Kerosin, Gasöl oder entsprechende Fraktionen abgezogen werden, was von der Art des Katalysators und den sonstigen Arbeitsbedingungen in der hydrierenden Spaltanlage abhängt. Diese weiteren Produkte werden für eine beliebige Verwendung über Leitung 37 entnommen, sie können aber auch in nicht dargestellter Weise einzeln abgezogen werden. Üblicherweise werden ausserdem noch weitere Fraktionen als weniger gewünschtes Produkt erhalten, beispielsweise hochsiedende Substanzen. Diese Fraktionen werden über Leitung 38 für die weitere Verwendung entnommen, beispielsweise als Heizöl, das unter Um-

909931/1197

ständen in dem Verfahren selbst eingesetzt werden kann. Zu diesen weniger erwünschten Fraktionen gehört auch ein relativ schweres Öl, welches getrennt über Leitung 39 abgezogen und gewünschtenfalls in nicht dargestellter Weise in die Anlage für die hydrierende Spaltung eingespeist werden kann. Dieses relativ schwere Öl kann auch für eine weitere Verwendung über Leitung 40 entnommen werden, beispielsweise für eine getrennte Teilverbrennung zwecks Herstellung von zusätzlichem Wasserstoff. Besonders zweckmässig wird jedoch ein solches Öl über Leitung 7 in die Anlage 9 für die Teilverbrennung zurückgeführt, und zwar vorzugsweise zusammen in Mischung mit den asphaltischen Verbindungen, welche auf diese Weise verdünnt werden.

#### Beispiel 1

Von einem bei der Destillation bei Atmosphärendruck eines Venezolanischen Rohöles anfallenden Rückstand werden pro Tag 1000 t bei unteratmosphärischem Druck flashdestilliert, wodurch man 467 t pro Tag eines Destillates und 533 t pro Tag eines Rückstandsöles erhält, von welchem 188 t pro Tag für die Verwendung als Heizöl abgezogen und 345 t pro Tag mittels im Gegenstrom geführten Propanes entasphaltiert werden. Auf diese Weise werden 108 t pro Tag Asphalt erhalten, von denen 42 t pro Tag für die weitere Verwendung als Mischkomponente für Bitumen abgezogen werden, während die restlichen 66 t pro Tag einer Teilverbrennungsanlage zugeführt werden. Nach Reinigung des bei der Teilverbrennung enthaltenen Gasstromes werden 13,2 t pro Tag Wasserstoff erhalten, von denen im vorliegenden Fall 9,3 t /Tag

909831/1197

BAD ORIGINAL

JANUARY 1948

für die hydrierende Raffinierung und Spaltung des in der Propan-  
entasphaltierungsstufe anfallenden entasphaltierten Öls in einer  
Menge von 237 t pro Tag eingesetzt werden. Die restlichen 3,7 t  
pro Tag Wasserstoff werden im vorliegenden Fall für die Raffi-  
nierung der vorstehend erwähnten 467 t Destillat eingesetzt.  
Aus der hydrierenden Spaltanlage werden 5 t pro Tag leichte  
Gase und 20 t pro Tag eines hochsiedenden Materials erhalten,  
welches als Brennstoff für das Verfahren eingesetzt wird. Aus-  
serdem werden 31 t pro Tag  $C_3/C_4$ -Kohlenwasserstoffe gewonnen,  
welche sich für die Verwendung als Flüssiggas eignen, und wei-  
terhin fallen 190 t pro Tag Benzin an.

Aus dem vorstehend gesagten ergibt sich, dass aus den einge-  
setzten 345 t pro Tag Rückstandsöl, welche der Entasphaltierungs-  
behandlung zugeführt werden, neben 42 t pro Tag Asphalt noch  
221 t pro Tag wertvoller leichter Kohlenwasserstoffprodukte er-  
halten werden, das sind etwa 62 Gew.% des eingesetzten Rück-  
standsöls, während ausserdem 13,2 t pro Tag Wasserstoff gewon-  
nen werden, von denen ein Teil dazu dient, die Qualität der  
467 t pro Tag Destillat ganz wesentlich zu verbessern, welche  
gleichfalls bei der unter verringertem Druck durchgeführten  
Destillation erhalten werden. Als weitere Produkte werden aus  
dem Rückstandsöl der Wasserstoff gewonnen, welcher für die hy-  
drierende Spaltung und die vorhergehende Raffinierung einge-  
setzt wird, und ausserdem noch einige Nebenprodukte, welche als  
Brennstoffe Verwendung finden können. Aus dem vorher gesagten  
wird der ausserordentlich hohe Wirkungsgrad dieser Ausführungs-  
form des erfindungsgemässen Verfahrens ersichtlich, wonach ei-

909831/1197



nerseits alle hergestellten Produkte wertvolle Substanzen darstellen und andererseits für die Herstellung derselben nur wesentlich weniger von aussen zugeführte Materialien benötigt werden, als bei der bisher bekannten Arbeitsweise.

### Beispiel 2

1000 t pro Tag eines Rückstandes, welcher beim milden thermischen Spalten, dem sogenannten Viskositätsbrechen, eines schweren venezolanischen Öles erhalten wird, werden mittels Pentan entasphaltiert, wobei für die Abtrennung der asphaltischen Verbindungen zwei Sätze von in Serie geschalteten Hydrocyclonen verwendet werden. In diesem Fall werden als asphaltische Verbindungen Asphaltene und ein entasphaltiertes Öl erhalten. Insgesamt fallen 150 t pro Tag Asphaltene und 850 t pro Tag entasphaltiertes Öl an. Die Gesamtmenge der Asphaltene wird mit 80 t pro Tag eines nachstehend noch beschriebenen Verdünnungsmittels einer Teilverbrennung unterworfen. Bei der Reinigung des gasförmigen Produktstromes wird eine bestimmte Menge Russ abgetrennt, aus dem etwa 0,5 t pro Tag Vanadium gewonnen werden können und ausserdem werden aus dem abgetrennten Schwefelwasserstoff etwa 8 t pro Tag Schwefel gewonnen. Auf diese Weise erhält man 34 t pro Tag eines praktisch reinen Wasserstoffes, sowie 45 t pro Tag eines Gases, welches im wesentlichen aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff besteht und im vorliegenden Fall als Bremsstoff eingesetzt wird. Selbstverständlich könnte das zuletzt genannte Gas aber auch zu reinem Wasserstoff aufgearbeitet werden, falls das notwendig sein sollte. Der auf diese

909831/1197

Weise erzeugte Wasserstoff wird für die hydrierende Raffinierung und anschliessende Spaltung der vorstehend erwähnten 850 t pro Tag entasphaltiertes Öl eingesetzt. Aus der hydrierenden Spaltanlage werden ausser 30 t pro Tag an leichten Gasen und etwas schwerem Material, welches sich als Brennstoff eignet, noch 91 t pro Tag  $C_3/C_4$ -Kohlenwasserstoffe erhalten, welche sich als Flüssiggas eignen, ferner fallen 683 t pro Tag Benzin und 80 t pro Tag des vorstehend erwähnten Verdünnungsmittels an, welches aus einem schweren Kohlenwasserstofföl besteht, das im vorliegenden Fall oberhalb etwa 350 °C siedet. Aus den eingesetzten 1000 t pro Tag Rückstandsöl, welche in die Entasphaltierungsanlage eingespeist werden, erhält man also 774 t pro Tag an hochwertigen leichten Kohlenwasserstoffprodukten, was etwa 77 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Rückstandsöl, entspricht. Ebenso wird eine bestimmte Wasserstoffmenge in Form eines Brenngases erhalten, welches jedoch auch für andere Verwendungszwecke eingesetzt werden könnte. Der Rest der aus dem Rückstandsöl gebildeten Produkte besteht aus Wasserstoff, welcher für die Raffinierung und Spaltung verwendet wird, sowie aus einiger Nebenprodukten, welche sich als Brennstoff eignen oder für die Gewinnung von wertvollen anorganischen Produkten aufgearbeitet werden können. Auch diese Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens weist die in Beispiel 1 erläuterten Vorteile auf, wobei die Ausbeute an leichten Kohlenwasserstoffprodukten, bezogen auf das eingesetzte Rückstandsöl, sogar noch etwas grösser ist.

Patentansprüche 8

909831/1197

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedriger siedender Kohlenwasserstoffe aus Rückstandsölen, dadurch gekennzeichnet, dass das Rückstandsöl in an sich bekannter Weise durch Behandeln mit einem Lösungsmittel in asphaltische Verbindungen und ein entasphaltiertes Öl aufgetrennt wird, dass das entasphaltierte Öl hydrierend gespalten und die asphaltischen Verbindungen mit einem sauerstoffhaltigen Gas einer Teilverbrennung unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die hydrierende Spaltung der bei der Teilverbrennung erzeugte Wasserstoff eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein bei der hydrierenden Spaltung erhaltenes, höher als Benzin siedendes Kohlenwasserstofföl gleichfalls einer Teilverbrennung mit einem sauerstoffhaltigen Gas unterworfen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das höher als Benzin siedende Kohlenwasserstofföl vor der Teilverbrennung mit den bei der Entasphaltierung des Rückstandsöls abgetrennten asphaltischen Verbindungen vermischt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Teilverbrennung erzeugte Wasserstoff für die hy-

909831/1197

drierende Raffinierung des für die hydrierende Spaltung bestimmten entasphaltierten Öls eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Teilverbrennung erzeugte Wasserstoff für die hydrierende Behandlung mindestens einer Destillatfraktion und/oder eines entasphaltierten Materials eingesetzt wird, die bei der Herstellung des Rückstandsöls anfallen.
7. Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Entasphaltierungsbehandlung mit mindestens einem niedrig siedenden Paraffin mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen, insbesondere mit Pentan, durchgeführt wird.

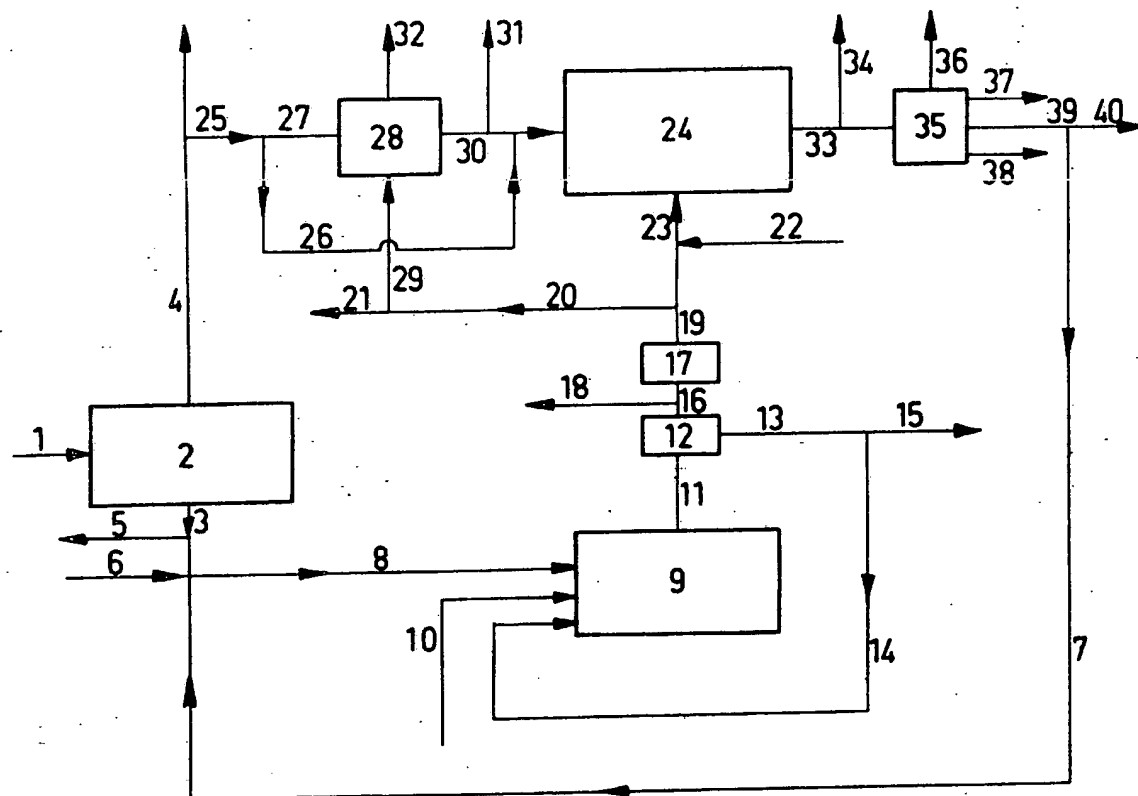
26  
Leerseite

21.

1816828

23b 1-04 18 16 828

O.T: 31.7.1969



909831/1197

# PATENT SPECIFICATION

DRAWINGS ATTACHED

(11) 1 210 120



1 210 120

- (21) Application No. 61239/68 (22) Filed 24 Dec. 1968  
 (31) Convention Application No. 6 717 666 (32) Filed 27 Dec. 1967 in  
 (33) Netherlands (NL)  
 (45) Complete Specification published 28 Oct. 1970  
 (51) International Classification C 10 g 13/00  
 (52) Index at acceptance  
 C5E 20  
 (72) Inventors GODFRIED JOHAN VAN DEN BERG and  
 DOUGLAS GRANT MOONEY

## (54) PROCESS FOR THE PREPARATION OF LOWER BOILING HYDROCARBONS OR FRACTIONS CONTAINING THEM FROM RESIDUAL OILS

- (71) We, SHELL INTERNATIONALE RE-  
 SEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., a company  
 organised under the laws of The Nether-  
 lands, of 30 Carel van Bylandtlaan, The  
 Hague, The Netherlands, do hereby declare  
 the invention, for which we pray that a  
 patent may be granted to us, and the method  
 by which it is to be performed, to be par-  
 ticularly described in and by the following  
 statement:—
- The invention relates to a process for the  
 preparation of lower boiling hydrocarbons,  
 or fractions containing them, from residual  
 oils, with the aid of hydrogenative cracking.
- It is known to prepare lower boiling  
 materials, e.g. normally gaseous hydro-  
 carbons suitable for the preparation of lique-  
 fied petroleum gas, gasoline and gas oil, from  
 residual oils by deasphalting these oils and  
 subjecting the deasphalted oil, wholly or in  
 part, to hydrogenative cracking. It has now  
 been found that the economics of such a pro-  
 cess can be greatly enhanced by supplement-  
 ing it with a special manner of dealing with  
 the asphaltic compounds separated.
- According to the invention, a process for  
 the preparation of lower boiling hydro-  
 carbons, or fractions containing them, from  
 residual oils comprises contacting a residual  
 oily with a deasphalting solvent to yield as-  
 phaltic compounds and deasphalted oil, and  
 subjecting the deasphalted oil to hydrogena-  
 tive cracking to yield lower boiling hydro-  
 carbons wherein hydrogen employed in the  
 hydrogenative cracking is obtained from  
 the partial combustion of the asphaltic  
 compounds with an oxygen containing gas.
- The residual oils employed as starting  
 materials in the present process may e.g. be  
 straight-run residues or originate from  
 hydrocarbon conversion processes. In the  
 former case, they may have been obtained  
 from crude oil as a residue by distillation  
 in one or more steps, among which may be  
 vacuum distillation (so-called "long" or  
 "short" residues); in the latter case, they  
 may have been obtained in various pro-  
 cesses, e.g. so-called "visbreaking", crack-  
 ing, thermal reforming, and so on. Also,  
 the residual oil employed as starting material  
 may itself have been obtained by deasphalt-  
 ing in one or more steps a straight-run or  
 conversion residue, suitably with the use  
 of propane.
- Hydrogen employed in the hydrogenative  
 cracking step and obtained from partial  
 combustion of the asphaltic compounds  
 may, if desired, be supplemented by hydro-  
 gen from another source, e.g. catalytic re-  
 forming and/or the partial combustion of  
 some other material.
- In the process according to the invention  
 there is usually obtained a material which  
 may at least in part be used as a starting  
 material for the preparation of hydrogen,  
 e.g. a hydrocarbon oil boiling higher than  
 gasoline obtained in the hydrogenative  
 cracking step. Such oils, especially those  
 boiling higher than gas oil, are often difficult  
 to dispose of, either as a fuel blending  
 component, or as a recycle stream to be re-  
 subjected to hydrogenative cracking, for  
 which latter purpose they are not very suit-  
 able because of their highly refractory  
 character. An oil of this type is, however,  
 an excellent starting material for the pre-  
 paration of hydrogen by partial combustion,  
 which may be effected either separately or  
 together with the asphaltic compounds.  
 Hydrogen obtained from such oil may if de-  
 sired be employed in the hydrogenative  
 cracking step to supplement the hydrogen  
 obtained from the asphaltic compounds.
- It is, of course, possible not to subject all  
 of the deasphalted oil obtained to hydrogen-  
 ative cracking, some of it being disposed of  
 in some other way. Furthermore, part of  
 the hydrogen obtained in partial combustion  
 (viz. from the asphaltic compounds and  
 optionally from the higher boiling oil ob-  
 tained in the hydrogenative cracking step)  
 may be employed for other purposes, such

[Price 5s. 0d. (25p)]

as the manufacture of town and/or synthesis gas, or for the hydrogenative treatment (refining and/or cracking) of some other material requiring such treatment, e.g. distillates and/or deasphalted materials additionally obtained when preparing the residual oil. Another possible use of such hydrogen is the hydrogenative refining of all or part of the deasphalted oil which is subsequently to be hydrogenatively cracked.

Since the effluent from a partial combustion process, besides hydrogen, also contains compounds (e.g. soot, CO, H<sub>2</sub>S, COS, O<sub>2</sub>) which should not be passed to a hydrogenative cracking or refinement step (e.g. since they are deleterious to the catalyst employed), such compounds must be removed, at least to a large extent. This can be effected in a known manner, e.g. by subjecting the effluent to a water and/or oil wash for soot removal, the soot, if desired, being recovered from the washing medium, e.g. by pelletizing with a hydrocarbon oil, and suitably being burnt as fuel and/or recycled to the partial oxidation step. After this wash, the CO in the washed gas can be catalytically converted to CO<sub>2</sub> and/or CH<sub>4</sub>, the COS to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, and the O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O, which compounds can then be easily removed by treatment with a liquid comprising one or more alkanolamines, and subsequently dried if desired. A gas consisting of substantially pure hydrogen can thus be obtained. Any H<sub>2</sub>S recovered can be worked up to sulphur in any suitable manner.

In the deasphalting step, use may be made of any suitable solvent but, if the residual oil itself has already been obtained by solvent deasphalting, a different solvent is suitably employed in the deasphalting step of the present process. Preferred solvents are those comprising lower boiling paraffinic hydrocarbons, such as C<sub>3</sub>- and higher low-boiling paraffins, mixtures thereof, and hydrocarbon fractions comprising them; they may, if desired, further comprise one or more alcohols, such as those indicated in U.K. Patent Specification No. 1,026,376. Especially suitable are C<sub>4</sub>- and higher low-boiling paraffins, such as heptane, hexane and in particular pentane, since these are able to split the oil under treatment into asphaltenes substantially free from oil on the one hand, and a very high yield of deasphalted oil on the other, leading to an increased feed to, and therefore yield from, the hydrogenative cracking step. It is advantageous to also subject a higher boiling oil obtained in that step to partial combustion, so as to supplement the essentially limited quantity of hydrogen obtainable from the asphaltenes. Although as already stated above, this higher boiling oil may be separately combusted, it is generally desirable that it is combusted together with the

asphaltic compounds; this has an advantage in that the latter are often recovered from the deasphalting step as a material which has to be diluted in order to render it more fit for transportation and subjection to the partial combustion step; if the asphaltic compounds are asphaltenes, this material may be a more or less dry powder. A particularly attractive way of carrying out the present process, therefore, comprises employing C<sub>4</sub>- or higher low-boiling paraffins, especially pentane, as solvent, and a higher boiling oil originating from the hydrogenative cracking step as the diluent. In this case substantially all non-asphaltic compounds of the starting residual oil, which are very suitable as starting material for the hydrogenative cracking step, are removed from the residual oil. The asphaltenes, which are obtained in too dry a form to be suitable for immediate partial combustion may be diluted with a hydrogenatively cracked material which is unsuitable for further hydrogenative cracking. Thus substantially all components of the residual oil which are in principle suitable for hydrogenative cracking are in fact cracked, leading to an increased efficiency and yield of the overall process.

The deasphalting, hydrogenative cracking, partial combustion and optional hydrogenative refinement steps of the process according to the invention may be carried out in any desired manner. Deasphalting may, if desired, be carried out in such a way that, besides deasphalted oil to be subjected to hydrogenative cracking, and asphaltic compounds to be partially combusted, one or more other fractions are obtained, e.g. resins, in the manner set out, for instance, in U.K. Patent Specification No. 1,101,572 or Netherlands Patent Application No. 6,710,953.

Hydrocyclones may suitably be employed in deasphalting, especially when this is effected with the aid of C<sub>4</sub>- or higher low-boiling paraffins, so as to obtain substantially oil-free asphaltenes, suitably in the manner described in U.K. Patent Specification No. 935,725 or 994,289. For hydrogenative cracking, a catalyst may advantageously be chosen such as described in U.K. Patent Specification No. 992,820 or 1,059,692, and such cracking may be carried out in one or more steps as desired. Partial combustion is advantageously carried out in the manner set out in U.K. Patent Specification No. 780,120 or 851,542; it may be effected with the aid of air or oxygen-enriched air, but is preferably effected with substantially pure oxygen, so as to obviate the presence of substantial quantities of nitrogen in the effluent, which is a component less desirable in the gas to a hydrogenative cracking or refining step. Auxiliary substances, such as steam and/or CO<sub>2</sub>, may



also be employed in the partial combustion step.

The process of the invention is further elucidated by means of the block diagram represented in the Figure shown in the accompanying drawings.

The residual oil to be used as the starting material is passed via a line 1 to a deasphalting step 2, where it is contacted in any desired manner with a deasphalting solvent; asphaltic compounds (possibly in admixture with some solvent) are recovered via a line 3, and deasphalted oil (also possibly admixed with some solvent) via a line 4. Other fractions may be recovered as well (not shown). Part of the asphaltic compounds may be withdrawn via a line 5, to be disposed of in any desired manner, e.g. as a component for asphaltic bitumen; the remainder is passed, if desired in admixture with a diluent introduced via lines 6 and/or 7, via a line 8 to a partial combustion step 9, where it is converted, preferably with the aid of oxygen, but possibly with an oxygen-containing gas, introduced via a line 10, and optionally with steam and/or CO<sub>2</sub> as well (not shown). Effluent from the partial combustion step is withdrawn via a line 11, a soot is removed from it in step 12, e.g. by means of washing with water and/or oil if desired followed by pelletizing of soot (not shown); at least part of the soot recovered via a line 13 may, if desired, be recycled to the partial combustion step via a line 14, possibly in admixture with another substance, e.g. a quantity of any washing and/or pelletizing medium employed; it may also be withdrawn via a line 15 in order to be disposed of in another manner, e.g. by burning, or for the recovery of valuable metals, such as Ni and/or V, originating from the residual oil, which may be present in it.

The gaseous effluent of the partial oxidation step substantially freed from soot is passed via a line 16 to a purification step 17; part of it may be withdrawn via a line 18 for any desired purpose, e.g. for use as fuel gas, or for the preparation of town gas (after suitable purification, e.g. H<sub>2</sub>S removal, not shown). In step 17, substantially all components other than hydrogen are removed from the effluent; this step may therefore comprise any useful process sequence, such as the catalytic conversion of CO to CO<sub>2</sub>, the removal, catalytic or otherwise, of COS, oxygen and/or nitrogen, that of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, by (alkanol amine) washing or otherwise and/or that of water. The purified hydrogen is withdrawn via a line 19; all or part of it may be withdrawn via lines 20 and 21, for any desirable purpose (a preferred one being described below), e.g. the hydrogenative treatment (cracking and/or stream, which may be a distillate or de-

raffination) of some other hydrocarbon asphalted material obtained along with the residual oil in preparing the latter. All or part of the purified hydrogen from line 19, and/or any hydrogen from another source (e.g. originating from a catalytic reforming process), introduced via a line 22, is passed via a line 23 to a hydrogenative cracking step 24, where it is employed in hydrogenatively cracking at least part of the deasphalted oil withdrawn via lines 4, 25 and 26, with the aid of any suitable catalyst, in one or more steps. It may be desirable to subject the deasphalted oil in line 25 to some preliminary treatment before it is passed via line 26 to hydrocracking; such treatment may e.g. be hydrogenative raffination, especially for the removal of nitrogen compounds, which are deleterious to many catalysts. For this purpose, the oil may be introduced via a line 27 into a hydrogenative raffination step 28, where it is treated with a hydrogenation catalyst, preferably with the aid of at least part of the hydrogen produced in partial oxidation step 9, which is introduced via lines 20 and 29. The treated oil is withdrawn via a line 30; part of it may be removed via a line 31. Any excess hydrogen and/or gaseous products obtained in the raffination step are withdrawn via a line 32, from which they may be passed to suitable purification and/or separation steps and, if desired, subsequently recycled to step 28 and/or 24 (not shown).

From hydrogenative cracking step 24 there is obtained an effluent via a line 33, which may in part be withdrawn via a line 34. All or part of this effluent is passed to a separation step 35, comprising any desired number of separating devices, such as flash vessels, fractionating columns, and so on. From this separation step, a hydrogen-containing gas is withdrawn via a line 36, which may be purified and, if desired, recycled (not shown) to step 24 and/or 28 (if present). Other products obtained from separation step 35 include one or more desired product fractions, e.g. lower hydrocarbons suitable for use as or in liquefied petroleum gas (part of which may be recycled to the deasphalting step 2 to serve as solvent therein, not shown), gasoline, kerosine, gasoil, or fractions thereof, dependent on the catalyst and the conditions in the hydrogenative cracking step; they are withdrawn for use as desired, via a line 37, but possibly separately (not shown). There are usually also obtained fractions less desired as product, e.g. high-boiling substances; they are withdrawn for disposal, e.g. as fuel, possibly for use in the process itself, via a line 38. Among these less desired fractions there may be a relatively heavy oil, which may be separately obtained via a line 39, and, if

4  
desired, recycled to the hydrogenative cracking step (not shown), or withdrawn via a line 40 for other disposal, such as separate partial combustion for the preparation of additional hydrogen. This oil is, however, most suitably recycled via line 7 to partial combustion step 9, possibly separately (not shown), but preferably in admixture with the asphaltic compounds, to serve as a diluent therefor.

10 The invention is further illustrated by means of the following Examples.

#### EXAMPLE I

15 1000 tons per day of a residue obtained in the distillation at atmospheric pressure of a Venezuelan crude oil were flashed at sub-atmospheric pressure, by which 467 tons per day of distillate and 533 tons per day of residual oil were obtained, of which oil 188 tons per day were withdrawn for use as fuel 20 oil and 345 tons per day subjected to deasphalting with the aid of propane, passed in counter-current to the residual oil; 108 tons per day of asphalt were obtained, of which 42 tons per day were withdrawn to serve as bitumen blending component, and 66 tons per day subjected to partial oxidation. After purification of the effluent thereof, 13.2 tons per day of hydrogen were obtained, 9.5 tons of which were in this case 30 employed in the hydrogenative raffination and cracking of the 237 tons per day of deasphalted oil obtained in the propane deasphalting step; the remaining 3.7 tons per day of hydrogen were in this case used in the raffination of the 467 tons of distillate mentioned above. From the hydrogenative cracking step there were obtained 5 tons per day of light gases and 20 tons per day of high-boiling material, which were employed as fuel in the process; 31 tons per day of  $C_3/C_4$  hydrocarbons, suitable for use as liquefied petroleum gas; and 190 tons per day of gasoline.

45 It is therefore apparent that from the original 345 tons per day of residual oil passed to the deasphalting step, besides 42 tons per day of asphalt, 221 tons per day of valuable light hydrocarbon products were obtained, i.e. about 62%wt on this residual oil, as well as 13.2 tons per day of hydrogen, part of which served to greatly enhance the value of the 467 tons per day of distillate also recovered in the subatmospheric distillation step; the remainder of the products from the residual oil being the hydrogen used for cracking and preliminary raffination, and some by-products usefully disposed of as fuel. This shows the extreme efficiency 60 of this embodiment of the process according to the invention, in which on the one hand all products prepared are valuable, and on the other, in the preparation of such pro-

ducts the use of outside substances is considerably reduced.

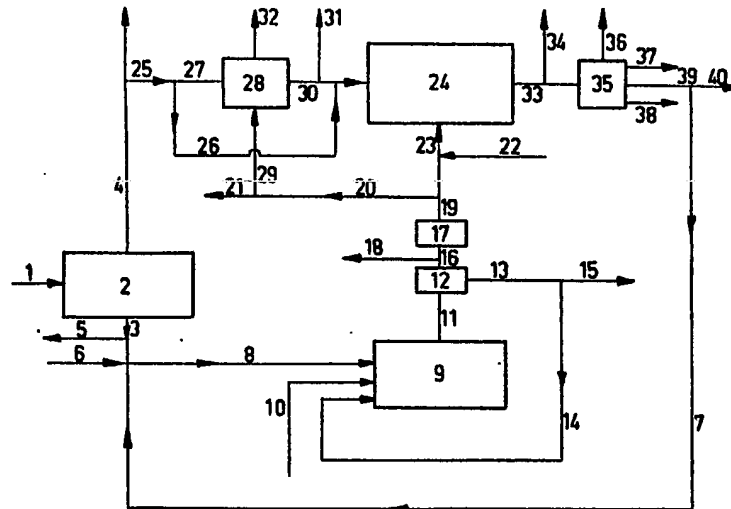
#### EXAMPLE II

1000 tons per day of a residue obtained in subjecting a heavy Venezuelan oil to mild thermal cracking (so-called "visbreaking") were subjected to deasphalting with the aid of pentane, employing two sets of hydrocyclones in series for separating asphaltic compounds (in this case asphaltenes) and deasphalted (in this case deasphaltenized) oil; of the former, 150 tons per day were obtained, and of the latter, 850. The whole quantity of asphaltenes was subjected to partial oxidation, in admixture with 80 tons per day of a diluent to be described below. After purification of the effluent (which furnished inter alia a quantity of soot, from which about 0.5 ton per day of vanadium, and a quantity of  $H_2S$ , from which about 8 tons per day of sulphur could be obtained) there were recovered 34 tons per day of substantially pure hydrogen, along with 45 tons of gas substantially consisting of  $CO$  and  $H_2$ , which in this case was used as fuel, but might, of course, also have been worked up into (pure) hydrogen, if there should have been the need for it. The hydrogen recovered was in this case employed in the hydrogenative raffination and cracking of the 850 tons per day of deasphaltenized oil mentioned above. From the hydrogenative cracking step, besides 30 tons per day of light gases and some heavy material, useful as fuel, there were obtained 91 tons per day of  $C_3/C_4$  hydrocarbons, suitable for use as liquefied petroleum gas, 683 tons per day of gasoline, and the 80 tons per day of diluent mentioned above, which consisted of a heavy hydrocarbon oil, in this case boiling above about  $350^\circ C$ . It is, therefore, apparent that from the original 1000 tons per day of residual oil passed to the deasphaltenizing step 774 tons per day of valuable light hydrocarbon products were obtained, i.e. about 77%wt on residual oil, as well as an amount of hydrogen in the form of a fuel gas, which might also easily have been recovered for some other useful purpose; the remainder of the products from the residual oil being the hydrogen used for raffination/cracking, and some by-products usefully disposed of as fuel or worked up into valuable inorganic materials. In this embodiment of the process, therefore, the same advantages are obtained as in that described in Example I, the yield of light hydrocarbon products, calculated on residual oil, being even larger in this case.

#### WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for the preparation of lower boiling hydrocarbons, or fractions containing

- them, from residual oils which comprises contacting a residual oil with a deasphalting solvent to yield asphaltic compounds and deasphalted oil, and subjecting the deasphalted oil to hydrogenative cracking to yield lower boiling hydrocarbons wherein hydrogen employed in the hydrogenative cracking is obtained from the partial combustion of the asphaltic compounds with an oxygen containing gas.
2. A process as claimed in claim 1 wherein some of the hydrogen employed in the hydrogenative cracking is obtained from the partial combustion of a hydrocarbon oil boiling higher than gasoline and obtained from the hydrogenative cracking.
3. A process as claimed in claim 2 wherein the hydrocarbon oil together with the asphaltic compounds is subjected to partial combustion with an oxygen containing gas.
4. A process as claimed in any one of the preceding claims wherein hydrogen obtained from partial combustion is employed in hydrogenative raffination of the deasphalted oil which is to be subjected to hydrogenative cracking.
5. A process as claimed in any one of the preceding claims wherein hydrogen obtained from the partial combustion is employed in hydrogenative treatment of at least one distillate and/or deasphalted material obtained with the residual oil.
6. A process as claimed in any one of the preceding claims wherein the deasphalting solvent comprises at least one low boiling paraffin having four or more carbon atoms.
7. A process as claimed in claim 6 wherein the paraffin is pentane.
8. A process for the preparation of lower boiling hydrocarbons, or fractions containing them, from residual oils, substantially as hereinbefore described and with reference to the accompanying drawing and the Examples.
9. Lower boiling hydrocarbons, fractions containing them, or mixture containing the hydrocarbons or fractions whenever prepared by a process claimed in any one of the preceding claims.
- R. C. ROGERS,  
Chartered Patent Agent,  
Shell Centre,  
London, S.E.1,  
Agent for the Applicants.



Your question

DE PN 1816828

Family members

CC	PUBDAT	KD	DOC.NO.	CC	PR.DAT	AKP	YY	PR.	NO.
DE	19690731	A	1816828	NL	19671227	PA	1967	6717666	
	IPC :C10G		*						
	ANM	19681224	@@ 1968@@						
	PRI	NL 19671227	A 1967					6717666	
FR	19700622	A	1597013						
	IPC :C10G		*						
	ANM	19681220	@@ 1968@@						
	PRI	NL 19671227	A 1967					6717666	
GB	19701028	A	1210120						
	IPC :C10G		*						
	ABS	DERABS C1970-77213R							
	ANM	19681224	@@ 1968@@						
	PRI	NL 19671227	A 1967					6717666	
NL	19690701	A	6717666						
	IPC :C10G		A						
	ANM	19671227	A 1967					6717666	
	PRI	NL 19671227	A 1967					6717666	
NL	19790115	B	159135						
	IPC :C10G	37/06	A C10G 21/00						
	ANM	19671227	A 1967					6717666	
	PRI	NL 19671227	A 1967					6717666	
INV:	GODFRIED JOHAN VAN DEN BERG TE WASSENAAR								
INV:	DOUGLLAS GRANT MOONEY TE VOORSCHOTEN.								
APP:	SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., 'S-GRAVENHAGE.								
TIT:	WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN LAGER KOKENDE KOOLWATERSTOFFEN OF								
	FRACTIES, DIE DEZE BEVATTEN, UIT RESIDUALE OLIEN DOOR DEZE TE								
	ONTASFALTEREN EN DE ONTASFALTEERDE OLIE TE HYDROKRAGEN IN								
	AANWEZIGHEID VAN WATERSTOF, DIE IS VERKREGEN DOOR PARTIELE								
	VERBRANDING VAN DE BIJ DE ONTASFALTERING AFGESCHEIDEN ASFALTENEN.								

5 MEMBERS 4 COUNTRIES

Information about legal status

CC	TP	DOC.NO.	PRSDAT	
DE	P	1816828	19831103	- REJECTION
NL	A	6717666	19790115	+ PUBLICATION OF EXAMINED APPLICATION NL 19790115
			B 159135	
NL	P	159135	19871226	EXPIRATION DATE 800301, ABBREVIATED NAME OF
				PATENT OWNER MENTIONED SHELL
			19880118	- LAPSED BECAUSE OF REACHING THE MAXIM LIFETIME
				OF A PATENT
FR	PA	1597013	19851025	- LAPSED
GB	P	1210120	19701028	PATENT SPECIFICATION
			19710512	+ PATENT SEALED
			19850821	- PATENT CEASED THROUGH NON-PAYMENT OF RENEWAL
				FEE

8 PRS-INFO